

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-249409

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 06-066422

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase discharging voltage to improve discharging capacity and a charging/discharging cycle performance by using an oxide, containing metal or semimetal in IV-B and V-B groups of a periodic table and fluorine and capable of inserting and releasing lithium, for negative electrode active material.

CONSTITUTION: SnF0.2O2.8, obtained by uniformly mixing SnO and SnF2 to have a mol ratio of 9:1 to be sintered at 950°C in argon gas and then cooled to room temperature, is powdered to be adopted as negative electrode active material. Positive electrode active material is compounded by mixing and baking lithium and transition metal compounds. Negative and positive electrodes use negative electrode active material and polyvinylene fluoride as a binding agent and positive electrode active material and tetrafluoroethylene as a binding agent in a ratio of 82 active material: 6 binding agents in wt.% respectively. Scalelike graphite and acetylene black of 8 and 4wt.% respectively are added as a conductive agent to each active material and binding agent in both negative and positive electrodes to be compression-molded to be adopted as a pellet, and an electrolyte as a separator is impregnated into a nonwoven fabric to be used. Consequently, a lithium ion secondary battery having high discharging voltage and large discharging capacity, and excellent in charging/discharging cycle performance can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-249409

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-66422	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成6年(1994)3月11日	(72) 発明者	宮坂 力 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【目的】 放電作動電圧が高く、放電容量の大きい、良好な充放電サイクル性能を有する安全性の高い非水電解質二次電池、特に非水電解質リチウム二次電池を提供する。

【構成】 正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極活物質が周期律表Ⅴ-B、Ⅵ-B族の金属もしくは半金属の1種以上とフッ素とを含有し、リチウムを挿入、放出する酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極活物質が、周期律表Ⅴ-B、Ⅵ-B族の1種以上の金属あるいは半金属とフッ素とを含有し、リチウムの挿入、放出が可能な酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 該負極活物質が、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Siから選ばれる1種以上の元素とフッ素とを含むリチウムの挿入、放出が可能な酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 該負極活物質が、Sn、Siを主体としフッ素を含有するリチウムの挿入、放出が可能な酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 該負極活物質が、Snを主体としフッ素を含有するリチウムの挿入、放出が可能な酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 該負極活物質の前駆体である、リチウムを挿入する前のSnとフッ素を主体とする酸化物の少なくとも1種が、 α -PbO構造SnO、ルチル構造SnO₂であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 該負極活物質の少なくとも1種が、リチウムを挿入、放出するフッ素を含む非晶質カルコゲン化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 該負極活物質のフッ素の含有量が、該負極活物質に含まれる周期律表Ⅴ-B、Ⅵ-B族の1種以上の半金属の総量に対して10モル%以上100モル%以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 該負極活物質の少なくとも1種は、Sn、SiF₃O₂ (0.2 < x ≤ 1, 0 < y ≤ 2, 2 < z ≤ 3) で示される結晶性もしくは非晶質の複合酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 該負極活物質が、該負極活物質の前駆体に該前駆体の1g当たり0.04A以上の電流を流す方法によりリチウムを挿入させて得たものであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充電容量と充放電特性を改良し、かつ使用安全性を高めた非水電解質二次電池に関し、特にこれらの性質が優れた非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術】 3V級の電圧を持つ非水電解質二次電池においては、たとえば負極用活物質として、リチウム金属やリチウム合金、正極用活物質としてCo、Mn、Niに代表される遷移金属の酸化物を用いる方法が代表的である。しかし、負極にリチウム金属やリチウム合金を用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状のデンドライトに成長し、内部ショートしたり、そのデンドライトの活性が高く、発火する危険性をもつことから、これに代えて最近ではリチウムを挿入・放出することができる焼成炭素質材料が負極に実用されるようになってきた。しかしこの炭素質材料も、それ自体が導電性をもつので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することが欠点となっている。さらに、炭素質材料は密度が比較的小さいため、体積当りの充放電容量が低いということも性能上の欠点につながる。そこで、3-4V級のさらに高い電圧をもち安全性に優れた高容量型の二次電池を開発するためには、より容量の大きくより低電位の負極活物質とより高電位の正極活物質とを組み合わせる技術が要求される。リチウム金属やリチウム合金または炭素質材料以外のリチウムを吸蔵・放出する負極活物質として、TiS₂、LiTiS₂ (米国特許第3,983,476)、ルチル構造の遷移金属酸化物、例えば、WO₂ (米国特許第4,198,476)、Li₂Fe(Fe₂)O₄などのスピネル化合物 (特開昭58-220,362)、電気化学的に合成されたFe₂O₃のリチウム化合物 (米国特許第4,464,447)、Fe₂O₃のリチウム化合物 (特開平3-112,070)、Nb₂O₅ (特公昭62-59,412、特開平2-824,47)、酸化鉄、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、酸化コバルト、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄ (特開平3-291,862)が知られている。しかし、これらの化合物はいずれも電位が十分低くないために、3-4V級の二次電池の負極材料には不適當である。

【0003】 一方、SnO₂やSn化合物をリチウム電池の活物質として用いる例として、二次電池正極活物質のLi_{1.03}Co_{0.95}Sn_{0.04}O₂ (EP86-106,301)、二次電池正極活物質のV₂O₅にSnO₂の添加 (特開平2-158,056)、二次電池負極活物質の α -Fe₂O₃にSnO₂の添加 (SnO₂の好ましい添加範囲0.5～10モル%) (特開昭62-219,465)、一次電池正極活物質のSnO₂ (電気化学および工業物理化学 46巻 7号 407ページ 1978年)が知られている。また、エレクトロクロミズムの分野では、SnO₂がLiイオンを可逆的に挿入できること (ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティー 140巻 5号 L81 1993年)、InO₂に8モル%Snをドーブしたフィルム (ITO)がLiイオンを可逆的に挿入できること (ソリッド ステート イオニクス 28-30巻 173

3

3ページ1988年発行)が知られている。しかし、電池の実用範囲とは異なり、Liイオンの挿入はかなり低い電流で作動させることが一般的であり、前記文献の「ソリッド ステート イオニクス」では、 $1\mu\text{A}\sim 30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の実験例が示されている。

【0004】Sn以外のIV-B族およびV-B族の元素をリチウム電池に利用した例としては、二次電池の正極活物質の V_2O_5 に GeO_2 の添加(特開平2-158, 056)、一次電池の正極活物質として、 GeO 、 GeO_2 の使用(特開昭55-96, 567)が知られている。また、Pb酸化物をリチウム電池の活物質として用いる例は、一次電池の正極活物質として、 PbO の使用($x=1.4\sim 1.8$)(英国特許78-6, 271)、一次電池の正極活物質として、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 の使用(マテリアルズケミストリーアンドフィジックス25巻2号207ページ1990年)が知られている。また、Sb酸化物をリチウム電池の活物質として用いる例として、一次電池の正極活物質として、Sb酸化物の使用(独国特許2, 516, 703)が知られている。さらに、Bi酸化物をリチウム電池の活物質として用いる例は、一次電池の正極活物質として、 Bi_2O_3 の使用(特開昭52-12, 425)、一次電池の正極活物質として、BiとPbの複合酸化物(特開昭59-151, 761)が知られている。上記したこれらのSnとその同族類の元素を用いる技術は、いずれも正極活物質への利用の例であり、低電位の負極活物質へこれらを用いる方法を示したのではない。

【0005】また、高電位の正極活物質としては、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 MnO_2 と LiMn_2O_4 の複合酸化物、 MnO_2 と Li_2MnO_3 の複合酸化物、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{O}_2$ 、 V_2O_5 、非晶質 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 、 $\text{VO}_2(\text{B})$ 、Ti化合物の TiS_2 、Mo化合物の MoS_2 、 MoO_3 、 LiMo_2O_4 などが知られている。これらのなかで、とくにコバルトを含む複合酸化物は電位が高い点で高電位型二次電池に有効であるが、負極と組み合わせて3-4V級の二次電池を作るには負極活物質側にもう一段電位の改善と容量安定性の改善が要求される。たとえば、いずれも金属カルコゲナイドである正極活物質と負極活物質との組合せとして、 TiS_2 と LiTiS_2 (米国特許第983, 476)、化学的に合成された $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{LiMn}_{1-s}\text{Me}_s\text{O}_2$ ($0.1<s<1$ Me=遷移金属 特開昭63-210, 028)、同 $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{LiCo}_{1-s}\text{Fe}_s\text{O}_2$ ($s=0.05\sim 0.3$ 同63-211, 564)、同 $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{LiCo}_{1-s}\text{Ni}_s\text{O}_2$ ($s=0.5\sim 0.9$ 特開平1-294, 364)、 V_2O_5 と Nb_2O_5 とリチウム金属(特開平2-82447)、 V_2O_5 や TiS_2 と電気化学的に合

4

成された $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (米国特許第4, 464, 447, ジャーナル オブ パワー ソーシズ 8巻 289頁 1982年)、正極活物質に $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0\leq x<1$ 特開平1-120, 765 明細書中では、実施例から正極活物質と負極活物質は同一化合物と記載されている。)、 LiCoO_2 あるいは LiMn_2O_4 そして負極活物質に酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 あるいは Co_3O_4 (特開平3-291, 862)などが知られている。しかしながら、これらのいずれの組合せも3V級より低い放電電位を持ち、かつ容量の低い非水二次電池である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い放電電位、高容量、良好な充放電サイクル特性、かつ安全性を高めた非水電解質二次電池を得ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極活物質が、周期律表IV-B、V-B族の1種以上の金属あるいは半金属とフッ素とを含有し、リチウムの挿入、放出が可能な酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池を用いることで達成することができた。

【0008】本発明で言う、周期律表IV-Bおよび/VまたはV-B族の金属や半金属とは、Ge、Sn、Si、Pb、Sb、Biのことである。本発明においては、上記の金属や半金属の中から選ばれる1種以上の元素を主体としフッ素を含有する酸化物が負極活物質として用いられる。本発明の活物質中に含まれるフッ素は、複合酸化物の構造や化学的安定性を強化し、特に非晶質構造の酸化物においてはその非晶質性をさらに上げる効果により電気化学的な構造安定性を強化することに寄与する。

【0009】本発明で言う負極活物質の前駆体について説明する。例えば、 $\alpha\text{-PbO}$ 構造SnOやルチル構造SnO₂自身では二次電池の負極活物質としては作動しないが、それらにリチウムを挿入し続けると結晶構造が変化して、二次電池の負極活物質として可逆的に作動できることを発見した。すなわち、第1サイクルの充放電効率は約80%や約60%と低い。従って、本発明では、出発物質の例えば、 $\alpha\text{-PbO}$ 構造SnOやルチル構造SnO₂のような化合物、すなわち、リチウムを挿入させる前の化合物を「負極活物質の前駆体」と言うことにする。

【0010】本発明で言う負極活物質あるいはその前駆体の具体例は、 $\text{GeF}_{0.2}\text{O}_{0.9}$ 、 $\text{GeF}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{SnF}_{0.2}\text{O}_{0.9}$ 、 $\text{SnF}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{SnSiF}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{PbF}_{0.4}\text{O}_{1.8}$ 、 $\text{PbF}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{Pb}_2\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{Pb}_3\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ 、 $\text{Sb}_2\text{F}_{0.2}\text{O}$

$\text{Sb}_2\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ 、 $\text{Sb}_2\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.9}$ 、 $\text{Bi}_2\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ 、 $\text{Bi}_2\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ 、 $\text{Bi}_2\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.9}$ またはこれらの非量論的化合物や複合体などである。それらのなかでも好ましいのは、フッ素を含有する SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、および SnSiO_3 のグループであり、特にフッ素を含有する SnSiO_3 が好ましい。特に好ましいのは、フッ素を含有し、非晶質構造を持つ SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、および SnSiO_3 である。本発明の負極活物質中のフッ素含有量は好ましくは、活物質中の半金属あるいは金属元素の総量に対し、10モル%以上100モル%以下である。特に、20モル%以上50モル%以下であることが好ましい。本発明の負極活物質中に含まれる好ましい複合酸化物の構造は $\text{Sn}_x\text{SiF}_y\text{O}_z$ ($0.2 < x \leq 1$, $0 < y \leq 2$, $2.2 < z \leq 3$) であり、この複合酸化物は結晶性あるいは非晶質でよいが、非晶質であることがより好ましい。

【0011】本発明の負極活物質前駆体に各種元素や化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属（周期律表の第4、第5および第6周期の元素で第ⅠⅠⅠ-A族から第ⅠⅠ-B族に属する元素）や周期律表第ⅠⅤ-B族の元素、アルカリ金属（周期律表のⅠ-A、第ⅠⅠ-Aの元素）やP、Cl、Br、Iを含ませることができる。金属元素として好ましく添加されるものはたとえば、Mg、In、Zn、Al、Fe、Mo、Ti、Nb、Coなどである。

【0012】負極活物質の前駆体やその原料の合成法に関して述べる。前駆体が錫を含む場合、Sn原料としてはたとえば SnO_2 、 SnO が用いられる。 SnO_2 の合成では、Sn化合物、例えば、塩化第二錫、臭化第二錫、硫酸第二錫、硝酸第二錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムなどの水溶液とを混合して水酸化第二錫を沈殿させ、それを洗浄、分離する。その水酸化第二錫をほぼ乾燥させてから、空气中、酸素が多いガス中あるいは、酸素が少ないガス中で250～2000℃にて、焼成する。または水酸化第二錫のまま焼成し、その後洗浄することができる。一次粒子の平均サイズは、走査型電子顕微鏡による測定で0.01μm～1μmが好ましい。とくに0.02μm～0.2μmが好ましい。二次粒子の平均サイズでは、0.1～60μmが好ましい。同様に、 SnO の合成では、塩化第一錫、臭化第一錫、硫酸第一錫、硝酸第一錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムなどの水溶液とを混合し、煮沸する。また、砒酸第一錫を酸素が少ないガス中で、250～1000℃にて焼成する。その平均粒子サイズは0.1～60μmが好ましい。フッ素原料としては、フ

ッ化錫、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化亜鉛、フッ化インジウム、フッ化珪素酸塩、フッ化ゲルマニウム、フッ化鉄、フッ化チタン、などの各種フッ素化合物が用いられる。

【0013】本発明の錫を主体とする負極活物質前駆体は上記の錫酸化物とフッ素化合物を混合し、空気中もしくは不活性ガス中で高温で焼成することによって合成される。錫に他の半金属を添加する場合は、錫化合物、フッ素金属化合物に半金属の酸化物を混合して焼成する。たとえば、フッ素を含む SnSiO_3 の合成では、 SnO 、 SnF_2 、 SiO_2 の3者を混合して不活性ガス中で焼成する。焼成温度は200～1200℃であり、好ましくは500～1100℃である。非晶質（ガラス状）の活物質の合成においては、原料混合物を焼成後、急冷を行う。急冷の速度は1.5℃/分から100℃/分が好ましく、5℃/分から20℃/分が好ましい。負極活物質前駆体の合成は、溶液中で沈殿生成法（共沈法）の操作を経て行うこともできる。この場合、たとえば、周期率表ⅠⅤ-A族とⅠⅤ-B族の元素の塩の酸性もしくはアルカリ性水溶液をフッ素イオンの存在下で中和し、フッ素の含有する複合水酸化物や酸化物を生ぜしめる。その他の金属、半金属を含む負極活物質前駆体も上記の方法にならって焼成法もしくは共沈法によって合成できる。

【0014】本発明で用いる負極活物質は、その前駆体にリチウムを化学的に挿入することにより得ることができる。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムを挿入することが好ましい。この中、前駆体である酸化物に電気化学的にリチウムを挿入することが特に好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的の酸化物（本発明で言う負極活物質前駆体のこと）、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を放電することにより得ることができる。また、別の実施態様例として、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として、負極活物質前駆体、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を充電することにより得る方法が最も好ましい。

【0015】リチウムを電気化学的に挿入する場合、前駆体の酸化物1g当たり0.04A～1Aの電流を流すことが好ましい。これより低い電流でリチウムを挿入しようすると、驚くべきことに、可逆性の低い化合物になっていることを見つけた。この電流は特に第1サイクルの初期、特に第1サイクルの必要容量のはじめから約30%以内において、流すことが好ましい。例えば、Li-A1（80～20重量%）に対し約0.6V以下になるまでその電流以上を流し続けることが好ましい。そ

れ以降は高い電流でも低い電流でもかまわない。更に、前駆体の酸化物1g当たり0.06A~0.8Aの電流を流すことが好ましい。

【0016】負極でのリチウムの挿入量は、特に限定されないが、例えばLi-A1(80-20重量%)に対し、0.05Vになるまで挿入することが好ましい。さらに、0.1Vまで挿入することが好ましく、特に、0.15Vまで挿入することが好ましい。このときの、リチウム挿入の当量は3~10当量になっており、この当量に合わせて本発明の正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいた使用量比率に、0.5~2倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では(例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど)、負極活物質のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも、この当量に基づいた使用量比率に、0.5~2倍の係数をかけて用いることが好ましい。

【0017】本発明の負極活物質を前駆体として用いた場合、「リチウムを挿入してもそれぞれの金属(リチウムとの合金)まで還元されていない」ことを発見した。それは、(1)透過型電子顕微鏡観察による金属の析出(とくに、デンドライトの析出)がないこと、(2)金属を介したリチウム挿入/放出の電位が酸化物のそれと異なっていること、また、(3)SnOでは、リチウム挿入に対する放出の損失は約1当量であったので、金属錫が発生する場合の2当量損失とは一致しないことなどから、推論できる。酸化物の電位は、現在用いられている焼成炭素質化合物のそれと類似しており、焼成炭素質化合物と同じく、単なるイオン結合でもなく、また単なる金属結合でもない状態になっているものと推測される。さらに、リチウム挿入状態の活物質についてLi-NMRを測定した結果も、リチウムと活物質中の金属との合金の生成がないことを示した。従って、本発明の負極活物質はリチウム合金とは基本的に異なる。

【0018】本発明の負極酸化物は非結晶性であることがより好ましいが、その前駆体は、結晶性でも非結晶性でもよく、前駆体が結晶構造を持っている場合でも、リチウムを挿入していくと結晶性が低下して、非晶質性になっていく。従って、負極活物質として可逆的に酸化還元している構造は非晶質性が高い化合物と推定される。従って、本発明で用いる活物質前駆体は結晶構造でも、非晶質構造でもまたそれらの混合した構造でもよい。

【0019】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金(A1、A1-Mn)、A1-Mg、A1-Sn、A1-In、A1-Cdなどやリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、

リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0020】本発明の二次電池においては、正極活物質として従来知られたものを含めて各種のものを使用することができるが、用いるのに好ましいものは、リチウム含有遷移金属酸化物であり、その主体が Li_xMO_z (ここで $M=Co, Mn, Ni, V, Fe$ から選ばれる少なくとも1種を含む遷移金属)、 $x=0.3\sim1$ 、 $z=1.4\sim3$)で示される化合物であることが好ましい。とくに好ましいのは、コバルトあるいはマンガンの酸化物を主体とする層状構造の活物質である。この活物質は、添加物として1種以上の遷移金属もしくは典型元素を含んでよい。添加物として好ましい元素は、たとえばTi、Ge、Zr、Snなどである。前記したマンガン酸化物の好ましい例としては、特開平5-201733に記載されるラムスデライト型構造を持つ結晶性化合物を含む二酸化マンガン系酸化物、及びスピネル構造を持つ $Li_2Mn_4O_9$ 、 $Li_2Mn_5O_{11}$ 、 $Li_4Mn_5O_{11}$ などの各種の化学的量的組成の化合物あるいは特開平4-240117に記載されるような $LiO_y(MnO_2)$ ($y>5$)で示される構造欠陥を含む非化学量論的な組成の化合物が含まれる。

【0021】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に、焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、正極活物質原料として用いる化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば350~1500℃が好ましく、特に600~1000℃が好ましい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しないが、正極活物質では空気中あるいは酸素の割合が多いガス中(例えば、約30%以上)、負極活物質では空気中あるいは酸素の割合が少ないガス(例えば、約10%以下)あるいは不活性ガス(窒素ガス、アルゴンガス)中が好ましい。

【0022】本発明の二次電池で用いる正極活物質の平均粒子サイズは、0.1~50μmが好ましく、とくに1~9.5μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、巡回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。正極活物質の形態は、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径1ミクロン以上9.5ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましく、特に好ましくは、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径3.5ミクロン以上9.5ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましい。更に、上記一次粒子集合体において全体積の80%以上が粒径1ミクロン以上15ミクロン以下であることが好ましく、更に好ましくは全体積の85%以上であり、更

9

に好ましく全容積の90%以上である。ここでいう平均粒径とは、最頻度点を示すモード径のことであり、一次粒子においては電子顕微鏡写真より目視で観察した値の平均値であり、一次粒子集合体においての粒度分布測定装置により測定された値である。正極活物質の好ましい比表面積は $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、特に好ましくは $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0023】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。また、 SnO_2 にSbをドーピングさせたように、活物質の前駆体に電子導電性を持たせた場合には、上記導電剤を減らすことができる。例えば、0～10重量%の添加が好ましい。

【0024】結着剤には、通常、でんぶん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0025】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフ

10

ラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_6 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。特に、少なくともエチレンカーボネートと LiPF_6 を含むことが好ましい。

【0026】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_6N_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_2\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマーが有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0027】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の多孔性薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられた多孔性シートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、 $0.01\sim10\text{ }\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、 $5\sim300\text{ }\mu\text{m}$ が用いられる。

【0028】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られ

ている。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノンと N, N' -置換イミダゾリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などが挙げられる。

【0029】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。さらに、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理したり、キレート化剤、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することが挙げられる。負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける（特開昭58-1111, 276）、あるいは $LiCl$ （特開昭58-142, 771）などにより処理することが挙げられる。

【0030】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、 $Al-Cd$ 合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μm のものが用いられる。

【0031】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められ

る。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上にコート、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。そのコート厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、コートの厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μm が特に好ましい。

【0032】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補糖器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0033】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【実施例】

30 （活物質の合成） SnO 、 GeO_2 、 PbO_2 は市販品を原料として使用した。

合成例-1（ $SnF_{0.2}O_{0.9}$ の合成）： SnO 、 SnF_2 をモル比0.9:0.1に均一混合した原料20グラムをアルゴン気中で950℃で6時間焼成した後、室温まで2時間で降温して冷却し、 $SnF_{0.2}O_{0.9}$ を得た。これを粉砕機を用いて粉砕した後、ふるいにかけて平均粒径約10 μm の負極活物質前駆体の粉体を得た。

合成例-2（ $SnSiF_{0.4}O_{2.8}$ の合成）： SnO 、 SiO_2 、 SnF_2 をモル比0.8:1.0:0.2に均一混合した原料20グラムをアルゴン気中で1000℃で6時間焼成した後、室温まで2時間で降温して冷却し、ガラス状非晶質の黄色固体 $SnSiF_{0.4}O_{2.8}$ を得た。これを粉砕機を用いて粉砕した後、ふるいにかけて平均粒径約5 μm の負極活物質前駆体の粉体を得た。別法として、 $SnCl_2$ と $SiCl_4$ を0.8:1.0のモル比で溶解させた5重量%の酸性水溶液を攪拌下アンモニア水で中和し、攪拌しつつ80~90℃に4時間保った結果生じた沈殿をろ過し、真空中200℃で24時間乾燥させ、 $Sn_{0.8}SiO_{2.8}$ の黄色粉末を得た。該粉末を SnF_2 とモル比1:0.2で混合して得た2

0グラムの原料をアルゴン気中で1000℃で1時間熱処理し、ガラス状非晶質の黄色固体 $\text{SnSiF}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ を得た。

【0034】合成例-3 ($\text{SnSiGe}_{0.1}\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.0}$ の合成) : SnO 、 SiO_2 、 SnF_2 、 GeO_2 をモル比0.8:1.0:0.2:0.1に均一混合した原料20グラムをアルゴン気中で1000℃で6時間焼成した後、室温まで2時間で降温して冷却し、ガラス状非晶質の黄色固体 $\text{SnSiGe}_{0.1}\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.0}$ を得た。これを粉砕機を用いて粉砕した後、ふるいにかけて平均粒径約6 μm の負極活物質前駆体の粉体を得た。また、同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合し、焼成によって、 $\text{SnSiTi}_{0.1}\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{SnSiAl}_{0.1}\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{SnSiFe}_{0.1}\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{SnSiZn}_{0.1}\text{F}_{0.4}\text{O}_{3.0}$ を合成した。

合成例-4 ($\text{SnGeF}_{0.4}\text{O}_{3.0}$ の合成) : SnO 、 GeO_2 、 SnF_2 をモル比0.8:1.0:0.2に均一混合した原料20グラムをアルゴン気中で1000℃で6時間焼成した後、室温まで2時間で降温して冷却し、ガラス状非晶質の黄色固体 $\text{SnGeF}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ を得た。これを粉砕機を用いて粉砕した後、ふるいにかけて平均粒径約4 μm の負極活物質前駆体の粉体を得た。

【0035】合成例-5 ($\text{SnPbF}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ の合成) : SnO 、 PbO_2 、 SnF_2 をモル比0.8:1.0:0.2に均一混合した原料20グラムをアルゴン気中で1000℃で6時間焼成した後、室温まで2時間で降温して冷却し、非晶質の固体 $\text{SnPbF}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ を得た。これを粉砕機を用いて粉砕した後、ふるいにかけて平均粒径約8 μm の負極活物質前駆体の粉体を得た。正極用活物質 ($\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$ の合成) : 炭酸リチウム2.26g、四酸化三コバルト5.0gと二酸化ジルコニウム0.16gを乾式混合し、空气中900℃で18時間焼成し、結晶性の活物質 $\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$ を合成した。固体を粉砕し平均粒径5 μm の褐色粉末を得た。正極用活物質 (LiMn_2O_4 の合成) : 炭酸リチウム1.20g、二酸化マンガン5.92gを乾式混合し、空气中800℃で12時間焼成し、結晶性の活物質 LiMn_2O_4 を合成した。平均粒径3 μm 。なお、上記の本発明の負極活物質に代えて、比較用負極活物質として、石炭系コークス (新日鉄化学製、商品名 LCP-u) およびルチル型 WO_2 を用いて、比

較実験を実施した。

【0036】以下のようにして、本発明の負極活物質前駆体と正極活物質の各種の組み合わせによる、コイン型二次電池を作製した。負極については、負極活物質前駆体を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を8重量%、アセチレンブラックを4重量%、結着剤として、ポリ弗化ビニリデンを6重量%の混合比で混合した合剤を圧縮成形し、ペレット (13mm ϕ 、22mg) を作製した。

一方、正極については、正極活物質を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を8重量%、アセチレンブラックを4重量%、結着剤として、テトラフルオロエチレンを6重量%の混合比で混合した合剤を圧縮成型し、ペレット (13mm ϕ 、110mg) とした。これらのペレットをドライボックス (露点-40~-70℃、乾燥空気) 中で遠赤外線ヒーター (150℃) にて約3時間乾燥した。コイン電池の集電体には、正・負極両ともに80 μm 厚の SUS316 のネットをコイン缶に溶接して用いた。電解質としては、1mol/Lの LiPF_6 をエチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:6容量混合液に溶解させた溶液を200 μl 用い、更に、両電極間のセパレーターとして微孔性のポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布を用いて、上記電解液を不織布に含浸させて用いた。正・負極両を重ね合わせて電解液を密閉し、コイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0037】この電池を0.75mA/cm²の定電流密度にて、2.7~4.3Vの範囲で充放電試験を行なった。試験はすべて本発明の負極活物質前駆体にリチウムを挿入する反応からはじめた。上記のように各種の原料から合成した様々な負極用、正極用活物質についてこれらを組み合わせた50種以上のコイン電池を作製し、充放電性能を比較、評価したが、第1表にはその代表的な結果を示した。本発明の電池を構成する負極、正極活物質の種類はこの表に記載する種類に限られるものではない。第1表において、サイクル性とは、(第10回目の充放電の放電容量-第1回目の充放電の放電容量)/第1回目の充放電の放電容量で示される容量低下率を意味し、値が小さいほど性能安定性に優れることを意味する。

【0038】

【表1】

第1表 コイン電池の充放電性能

正極活物質	負極活物質	放電平均 電圧 (V)	2サイクル 目放電容量 (mAh/g)	サイクル性 (容量 低下率)
	(比較)			
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	コークス	3.40	180	0.10
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	WO_2	3.20	160	0.15
LiMn_2O_4	コークス	3.30	170	0.12
LiMn_2O_4	WO_2	3.10	140	0.17
	(本発明)			
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnPo}_{0.02}\text{O}_2$	3.53	450	0.07
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnSiPo}_{0.02}\text{O}_2$	3.55	420	0.04
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnSiP}_{0.02}\text{O}_2$	3.55	410	0.05
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnSiGe}_{0.02}\text{O}_2$	3.56	430	0.04
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnSiAl}_{0.02}\text{O}_2$	3.56	420	0.03
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnSiTi}_{0.02}\text{O}_2$	3.56	420	0.03
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnSiZn}_{0.02}\text{O}_2$	3.55	410	0.04
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnSiFe}_{0.02}\text{O}_2$	3.54	410	0.05
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnGePo}_{0.02}\text{O}_2$	3.50	450	0.06
$\text{LiCoZr}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{SnPbPo}_{0.02}\text{O}_2$	3.50	400	0.08
LiMn_2O_4	$\text{SnPo}_{0.02}\text{O}_2$	3.50	430	0.08
LiMn_2O_4	$\text{SnSiPo}_{0.02}\text{O}_2$	3.51	400	0.07
LiMn_2O_4	$\text{SnSiGe}_{0.02}\text{O}_2$	3.51	400	0.08
LiMn_2O_4	$\text{SnSiAl}_{0.02}\text{O}_2$	3.52	410	0.05
LiMn_2O_4	$\text{SnSiTi}_{0.02}\text{O}_2$	3.52	400	0.05
LiMn_2O_4	$\text{SnGePo}_{0.02}\text{O}_2$	3.45	420	0.08

【0039】第1表の結果から、本発明の負極活物質を用いた非水電解質二次電池が、従来知られている負極活物質を用いたものに比して、放電容量とサイクル性能の点で優れていることが明らかである。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、周期率表ⅠV-B、Ⅴ-B族の金属もしくは半金属とフッ素を含有する酸化物を負極活物質に用いることにより、放電容量が高く、充

放電サイクル性の良好な非水電解質二次電池を得ることができる。負極活物質としてコークスや WO_2 などを用いる従来の非水電解質二次電池に比しても、その放電における平均電圧は0.1~0.35Vも高く、また放電容量も最初の放電時を外した2サイクル目で測定したものの、倍以上も大きい放電容量が得られ、使用時に大電力が要求されるような用途において非常に有効に使用することができるものである。